

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001323052 A**

(43) Date of publication of application: **20.11.2001**

(51) Int. Cl **C08G 63/688**

// C09D 11/00, C09D167/04, C09J167/04

(21) Application number: **2000146633**

(22) Date of filing: **18.05.2000**

(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**

(72) Inventor: **SHIBAZAKI SATOKO**

MIYAMOTO TAKASHI

ITO TAKESHI

SHINO KATSUYA

HOTTA YASUNARI

**(54) METAL SULFONATE-COPOLYMERIZED
LACTIC ACID-BASED RESIN**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem that the developments of biodegradable polylactic acid-based resins into the uses of coatings, paints, inks, adhesives, and so on, have not been obstructed, because the dispersibility of inorganic pigments, colored pigments, fillers and so on in the biodegradable polylactic acid-based resins is inferior.

SOLUTION: A specific metal sulfonate was introduced into the lactic acid-based resin to remarkably improve the dispersibility of the inorganic pigments, colored pigments, fillers, and so on, in the lactic acid-based resin. Namely, the metal sulfonate-copolymerized lactic acid-based resin characterized by comprising an aliphatic polyester which contains a metal sulfonate in a concentration of 10 to 200 eq/106 g, contains the lactic acid residues in an amount of ≥ 80 mol.% and has an L-lactic acid/D-lactic acid molar ratio (L/D) of 1 to 9.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-323052

(P2001-323052A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 08 G 63/688	Z A B	C 08 G 63/688	Z A B 4 J 0 2 9
// C 09 D 11/00		C 09 D 11/00	4 J 0 3 8
167/04		167/04	4 J 0 3 9
C 09 J 167/04		C 09 J 167/04	4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願2000-146633(P2000-146633)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区豊島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成12年5月18日 (2000.5.18)	(72) 発明者	染崎 都子 滋賀県大津市望田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	宮本 貴志 滋賀県大津市望田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	伊藤 武 滋賀県大津市望田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸金属塩共重合乳酸系樹脂

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 生分解性ポリ乳酸系樹脂は、無機顔料、着色顔料、フィラー等の分散性が悪いため、塗料、コーティング材、インキ、接着剤等への展開が阻まれていた。

【解決手段】 乳酸系樹脂に、特定のスルホン酸金属塩を導入することにより、無機顔料、着色顔料、フィラー等への分散性が飛躍的に向上した。即ち、スルホン酸金属塩を10～200eq/10⁶gの濃度で含む脂肪族ポリエステルであり、かつ、乳酸残基を80モル%以上含有し、そのうちL乳酸とD乳酸のモル比(L/D)が1～9であることを特徴とするスルホン酸金属塩共重合乳酸系樹脂の提供。

(2)

特開2001-323052

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スルホン酸金属塩を10～200eq/10³gの濃度で含む脂肪族ポリエステルであり、かつ、乳酸残基を80モル%以上含有し、そのうちL乳酸とD乳酸のモル比(L/D)が1～9であることを特徴とするスルホン酸金属塩共重合乳酸系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、乳酸系ポリエステルにスルホン酸金属塩を共重合させることにより、無機顔料、着色顔料、フィラー等の分散性を向上させることにより、塗料、コーティング材、インキ等に有用な生分解性樹脂に関する。

【0002】

【従来技術・発明が解決しようとする課題】近年の環境問題に対する意識の高まりから、天然素材または生分解性合成素材を利用した商品の開発が盛んに行われている。ポリ乳酸系樹脂も各種用途開発が盛んに進められているが、無機顔料、着色顔料、フィラー等の分散性が悪いため、塗料、コーティング材、インキ、接着剤等への展開が阻まれていた。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者は、以上の実情に鑑み、乳酸系樹脂にスルホン酸金属塩を導入することを鋭意検討し、特定のスルホン酸金属塩構造を導入することにより、無機顔料、着色顔料、フィラー等の分散性が飛躍的に向上することを発見し、本発明を完成させた。

【0004】即ち、本発明は、スルホン酸金属塩を10～200eq/10³gの濃度とする脂肪族ポリエステルであり、かつ、乳酸残基を80モル%以上含有し、そのうちL乳酸とD乳酸のモル比(L/D)が1～9であることを特徴とするスルホン酸金属塩共重合乳酸系樹脂に関する。

【0005】本発明における乳酸系樹脂は、乳酸残基を80モル%以上含有していることが必要であり、好ましくは、90モル%以上である。80モル%未満では、良好な生分解性および塗膜物性は得られない。

【0006】また、L乳酸とD乳酸のモル比(L/D)が1～9であることも必要であり、好ましくは1～5.6である。L/Dが9を超えると、汎用溶剤に対する当該ポリエステルの溶解性が悪くなり、塗料、インキ、接着剤として使用できなくなる。L/Dが1未満(D乳酸過剰)であると原料コストが高くなる。なお、乳酸としては、L乳酸、D乳酸、DL乳酸のいずれも用いることができる。

【0007】本発明の乳酸系樹脂におけるスルホン酸金属塩濃度は10～200eq/10³gの濃度範囲で共重合させる必要がある。10eq/10³g以下であると、良好な無機顔料、有機顔料等の分散性が得られない

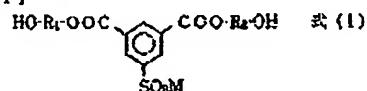
2

ことがある。また、200eq/10³gを超えると、樹脂溶液粘度が高くなりすぎて、塗料、インキ、接着剤などにおける良好なコーティング適性が得られないことがある。

【0008】本発明の乳酸系樹脂にスルホン酸金属塩を導入させる方法としては、ポリ乳酸と共重合可能なスルホン酸金属塩基を持った化合物を共重合させる方法、得られたポリ乳酸系樹脂を公知の方法でスルホン化する方法、等挙げられるが、特に限定するものではないが、ポリ乳酸と共重合可能なスルホン酸金属塩基を持った化合物を共重合させる方法が好ましい。

【0009】ポリ乳酸と共重合可能なスルホン酸金属塩基を持った好ましい化合物としては、下記式(I)、又は(II)で表される化合物が挙げられる。

【化1】



(但し、R₁、R₂は炭素数20以下のアルキル基であり、MはLi、Na、Kを表す。)

HO-R₁-SO₃M 式(II)

(但し、R₁はそれぞれ、炭素数20以下のアルキル基を表し、MはLi、Na、Kを表す。)

【0010】本発明における乳酸系樹脂の還元粘度は0.3～1.5dl/gの範囲であることが好ましい。還元粘度が0.3dl/gよりも低いと、塗膜物性が低下してしまい、塗料、インキ、接着剤等で使用する場面問題が生じることがある。また還元粘度が高すぎると、塗料、インキ、接着剤等の溶液粘度が増大し、良好なコーティング適性が得られないことがある。なお、当該還元粘度は、サンプル濃度0.125g/25ml、測定溶剤クロロホルム、測定温度25℃で、ウベローデ粘度管を用いて測定した値である。

【0011】当該乳酸系樹脂には、乳酸以外にも、例えば乳酸以外のオキシ酸系化合物、コハク酸等のジカルボン酸、プロピレングリコール等のジオール、グリセリン等のポリオール化合物等の生分解性を有する化合物を用いることができる。なお、式(I)、(II)の構造がポリエステル中に10～200eq/10³gの範囲で共重合されていれば、乳酸以外の他の共重合成分は0%でもよい。

【0012】乳酸以外のオキシ酸としては、例えば、グリコール酸、カプロラクトン、2-ヒドロキシイソ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、10-ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸、クエン酸、グルコン酸等が挙げられる。

【0013】本発明における乳酸系樹脂のT_gは35～60℃であることが必要であり、好ましくは、40～5

(3)

特開2001-323052

3

4

5℃である。35～60℃の範囲であれば、良好な塗膜粘性が得られる。Tgは、例えば、乳酸系樹脂中の共重合成分の割合を変化させることにより調整することができる。なお、当該Tgは、DSC（示差走査熱量計）法により測定した値である。

【0014】当該、乳酸系樹脂の製造方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、乳酸の二重体であるラクチドと、乳酸以外の前開生分解性を有する化合物を溶解混合し、公知の開環重合触媒（例えばオクチル酸スズ、アルミニウムアセトアセトナート等）を使用して加熱開環重合させる方法や、加熱および減圧による直接脱水重合を行う方法等が挙げられる。

【0015】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0016】実施例1

DL-ラクチド500部、5-ナトリウムスルホインフタル酸のエチレングリコールエステル3.56部、開環重合触媒としてオクチル酸スズ0.1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間加熱し、開環重合させることによりポリ乳酸の主鎖中にスルホン酸基を有する乳酸系樹脂（A）を得た。次に、上記乳酸系樹脂（A）100部をトルエン200部に溶解させ、カーボンブラック10部とをボールミル中で混合分散化し、黒塗料を作製し、塗膜中におけるカーボンブラ

*ック分散性を評価した。結果を表2に示す。分散性評価にはグロスメーターを用いた。

【0017】実施例2

DL-ラクチド500部、3-ナトリウムスルホ-n-プロパノール1.62部、開環重合触媒としてオクチル酸スズ0.1部を4つ口フラスコに仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間加熱し、開環重合させることにより、高分子鎖末端にスルホン酸基を有する乳酸系樹脂（B）を得た。乳酸系樹脂（B）についても、実施例1と同様な方法でカーボンブラック分散性を評価した。結果を表2に示す。

【0018】比較例1

DL-ラクチド500部、重合開始剤としてグリコール2.25部、開環重合触媒としてオクチル酸スズ0.1部を4つ口フラスコ内に仕込み、窒素雰囲気下、190℃で1時間、加熱開環重合を実施し乳酸系樹脂（C）を得た。乳酸系樹脂（C）についても、実施例1と同様な方法でカーボンブラック分散性を評価した。結果を表2に示す。

【0019】上記実施例および比較例で使用された乳酸系樹脂の組成および物性を表1に示す。なお、還元粘度は、サンプル濃度0.125g/25ml、測定溶剤クロロホルム、測定温度25℃で、ウペローゲ粘度管を用いて測定した。また、TgはDSC法により測定した。

【0020】

【表1】

	L乳酸/D乳酸 モル比	還元粘度 (dL/g)	金属硫換度 (eq/10 ⁶ g)	Tg (℃)
樹脂 (A)	1	0.60	20	52
樹脂 (B)	1	0.61	20	50
樹脂 (C)	1	0.60	0	52

【0021】

【表2】

塗膜形態	グロス (%)
樹脂 (A)	90
樹脂 (B)	90
樹脂 (C)	40

【0022】

【発明の効果】本発明のスルホン酸金属塩共重合乳酸系※

※樹脂は、従来の生分解性樹脂では得られなかった優れた顔料分散性を有しており、生分解性の有る高機能な塗料、インキ、接着剤とした場合に優れた保存安定性を確保できるだけでなく、色調に優れ、基材との高い密着性を確保出来る。さらには乳酸系樹脂の持つ高い生分解性のため、自然環境下で速やかに分解することができ、スルホン酸塩部分による過度な親水性のため、生分解速度を適度な範囲に調整することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 示野 勝也

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 堀田 泰典

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(4)

特開2001-323052

F ターム(参考) 4J029 AA01 AB01 AD10 AE11 BA08
CA04 CB09B DB02 EA02
EA03 EA05 EG09 EH01 EH03
FG03 JF022 JF032 JF042
KA02 KC03 KC06
4J038 CD031 GA13 KA08 NA26
NA27
4J039 AE06 BE01
4J040 ED011 GA25 KA35 LA05
LA07